

PAT-NO: JP358196232A
DOCUMENT- JP 58196232 A
IDENTIFIER:
TITLE: PRODUCTION OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE OR
SEMICONDUCTIVE POLYMER COMPOSITION

PUBN-DATE: November 15, 1983

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY
HOTTA, OSAMU
HOSAKA, TOMIJI
SONODA, NOBUO
SHIMOMA, WATARU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTDN/A

APPL-NO: JP57080894
APPL-DATE: May 13, 1982

INT-CL C08G085/00 , C08G073/00 , C08G079/00 , C08L085/00 ,
(IPC): H01B003/30

US-CL-CURRENT: 205/419

ABSTRACT:

PURPOSE: An electrolytially oxidizable substance such as benzene is subjected to electrolytic oxidation with an anode of a metal oxide semiconductor in the presence of a dopant to permit easy and simple production of films of electrically conductive or semiconductive polymer composition.

CONSTITUTION: At least one of electrolytically oxidizable substance selected from benzene, its derivatives such as phenol, five-membered heterocyclic ring compounds containing oxygen or nitrogen atom such as thiophene and compounds containing a benzene ring and a five-membered heterocyclic ring where the two rings are connected directly

or through an ether bond into a linear form such as 2-phenylthiophene is subjected to electrolytic oxidation with an anode of a metal oxide semiconductor such as tin oxide in the presence of a dopant such as tetraethylammonium borofluoride to product the objective electrically conductive or semiconductor polymer composition.

USE: A material for electronic devices.

COPYRIGHT: (C)1983, JPO&Japio

⑮ 公開特許公報 (A)

昭58—196232

⑯ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
 C 08 G 85/00 7445—4 J
 73/00 7445—4 J
 79/00 7445—4 J
 C 08 L 85/00 7445—4 J
 H 01 B 3/30 8222—5 E

⑰ 公開 昭和58年(1983)11月15日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑱ 導電性ないし半導電性重合体組成物の製造法

⑲ 発明者 園田信雄

⑳ 特 願 昭57—80894

㉑ 出 願 昭57(1982)5月13日

㉒ 発明者 堀田収

門真市大字門真1006番地松下電
 器産業株式会社内

㉓ 発明者 保阪富治

門真市大字門真1006番地松下電
 器産業株式会社内

門真市大字門真1006番地松下電
 器産業株式会社内

㉔ 発明者 下間亘

門真市大字門真1006番地松下電
 器産業株式会社内

㉕ 出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地

㉖ 代理人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

導電性ないし半導電性重合体組成物の製造法

2、特許請求の範囲

(1) (a)ベンゼンまたはその誘導体、(b)酸素族元素または窒素族元素を1つ含む複素五員環化合物、及び(c)ベンゼン環と酸素族元素または窒素族元素を1つ含む複素五員環から選ばれた複数個の環が直接またはエーテル、スルフィド、セレンド、テルリド結合のうち、どれかの結合を介して鎖状に結合した化合物よりなる群から選んだ少なくとも1つを、不純物との共存下に金属酸化物半導体層で、電解酸化することを特徴とする導電性ないし半導電性重合体組成物の製造法。

(2) 金属酸化物半導体が、酸化スズ、酸化インジウム、不純物を含む酸化スズ、及び不純物を含む酸化インジウムよりなる群から選ばれた特許請求の範囲第1項記載の導電性ないし半導電性重合体組成物の製造法。

(3) 金属酸化物半導体が膜状形態にある特許請求

の範囲第1項または第2項記載の導電性ないし半導電性重合体組成物の製造法。

(4) 酸素族元素がイオウ、セレン、テルルのうちのどれかである特許請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の導電性ないし半導電性重合体組成物の製造法。

(5) 不純物がホウハロゲン化イオン、パーハロゲネートイオンまたは硫酸イオンを含む化合物もしくは7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン誘導体から選ばれた特許請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の導電性ないし半導電性重合体組成物の製造法。

3、発明の詳細な説明

本発明は、導電性ないし半導電性重合体組成物の製造方法に係り、とくにフィルム状の重合体組成物を得る方法に関する。

従来、たとえば、K. Keiji Kanazawa et al., J. Chem. Soc. Chem. Comm., 854 (1979) などに支持電解質の存在下でピロールを電解酸化して白金陽極板上に導電性重合体組成物を製造す

る方法が記載されている。同様の方法でチオフェンやベンゼンまたはこれらの誘導体を酸化して、白金や金電極上に導電性もしくは半導電性の重合体組成物が得られる。ところが、これらの組成物は、電極に強く付着して剝離するときに破損するなどしてフィルム状の組成物として得にくい。また白金や金は高価であり、大面積のフィルム状組成物を安価に得るのは困難である。さらに、これら以外の金属を陽極に用いたときは、陽極は容易に酸化されて重合体組成物は得にくくなる。

これらの事情を考慮して、本発明はとくに、フィルム状の導電性ないし半導電性重合体組成物を簡便に得る方法を提供するものである。

本発明は電解酸化物質（本発明において陽極で電解酸化される物質をこう称する）を不純物との共存下に金属酸化物半導体陽極で、電解酸化することを特徴とする。

金属酸化物半導体には、たとえば、亜酸化銅、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化スズ、酸化チタン、酸化コバルト、酸化ニッケル、五酸化タング

ル、五酸化バナジウム、三酸化タングステン、三酸化モリブデンおよびこれらの化合物に不純物をドーブしたものなどがある。

本発明で用いる電解酸化物質は、次のような化合物群から選択される。

- (a) ベンゼンまたはその誘導体、
- (b) 酸素族元素もしくは窒素族元素を1つ含む複素五員環化合物、
- (c) ベンゼン環と酸素族元素もしくは窒素族元素を1つ含む複素五員環から選ばれた複数個の環が直接またはエーテル、スルフィド、セレニド、テルリド結合のうちのどれかの結合を介して直鎖状に結合した化合物、

具体例を挙げると次のような化合物がある。

フェノール、チオフェノール、ピロール、フラン、チオフェン、セレンフェン、テルロフェン ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}$)、ピフェニル、p-ターフェニル、o-ターフェニル、p-クォータフェニル、2-ヒドロキシピフェニル、ジフェニルエーテル、ジフェニルスルフィド、ジフェニルセレニド、ジフェニ

ルテルリド、2-(α -チエニル)チオフェン、2-(α -チエニル)フラン、2-(2-ピロリル)ピロール、2-(2-ピロリル)チオフェン、2-フェニルチオフェン、 α -チエニル=フェニル=エーテル、 β -フリル= α -チエニル=セレニド、2-(2-ピロリル)セレンフェン、2-(2-セレニエニル)テルロフェン。

不純物には有機酸アンモニウム塩、無機塩、プロトン酸や電子受容体として知られている化合物があり、例えばホウ弗化テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラローブチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、過塩素酸マグネシウム、硝酸バリウム、硫酸、テトラシアノエチレン、7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン、p-ベンゾキノン、p-フルオラン、1, 3, 6, 8-テトラシアノピレン、フタロジニトリル、2, 4, 7-トリニトロフルオレノンなどがある。

電極として用いる金属酸化物半導体は、電極として十分に大きな導電性を有し、かつ陽極に用い

ても酸化されないで、本発明を実施する上で適している。すなわち、電解酸化物質と金属酸化物半導体との酸化反応は競争反応の関係にあり、電解酸化物質の酸化還元電位が金属酸化物半導体よりも低いので、電解酸化物質が優先的に酸化されるものと解し得る。なかでも酸化スズや酸化インジウムは酸化されにくく、安定なので陽極として用いるのにとくに、適している。これらのうちでも不純物を含むものは高い導電性をもち、電解酸化反応が速やかに起こる。とりわけ、金属酸化物半導体が膜状の形態をなすときは、本発明の方法によってとくに平滑で緻密なフィルム状の重合体組成物を得ることができる。しかも、こうして得た重合体組成物は、容易に剝離できるので破損する恐れもない。

とくに、膜状の金属酸化物半導体が基体に支持されている場合、なかでもたとえば、アンチモンをドーブした酸化スズや、スズをドーブした酸化インジウムをガラスや樹脂組成物基体上にとりつけたものは、任意の形状や面積のものが容易に得

られるので、それに応じて種々の形状、面積をもった重合体組成物が得られる。とりわけ、大面積のものも容易に得られるので効果大きい。

一方、電解酸化物質が環上にイオウ、セレン、テルルのうちのどれかをもつ複素五員環を含むときは、きわめて緻密で強じんなフィルム状の組成物を得ることも容易である。これはイオウ、セレンおよびテルルの電気陰性度が小さく、電子受容体がとくに効果的に作用するためであると解し得る。さらに、不純物がたとえばテトラフルオロボレートイオンなどのホウハロゲン化イオン、パータクロレートイオンなどのパーハロゲネートイオンや硫酸イオンを含む化合物もしくは、 γ , γ , δ , δ -テトラシアノキノジメタン誘導体から選ばれたときも同様の効果を生む。

次に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

種々の電解酸化物質5gと、不純物1gとを硫酸ジメチル500mlに溶解させ、さまざまな条件で電解酸化物質を酸化し、それぞれ、アンチモンを

ドーブした酸化スズおよびスズをドーブした酸化インジウムを薄膜状にとりつけたガラス電極の陽極上に大きさ10cm×20cmのフィルム状の導電性または半導電性重合体組成物を得た。これをガラス電極ごとメタノールに浸漬して重合体組成物を電極から剝離し、さらにメタノールで洗浄した後に一昼夜真空乾燥した。この重合体組成物から大きさ1cm×10cmのものを2枚切りとり、四端子法による導電率測定用試料とした。

表に電解酸化物質と不純物の種類、電解酸化の条件および導電率の値(2試料の平均値)を示す。

以下 余 白

電解酸化物質	不純物の種類	電解酸化の条件	導電率 ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	
			酸化スズ	酸化インジウム
チオフェン	ホウ弗化テトラ-n-ブチルアンモニウム	5 mA/cm ² 10分	6.3	7.8
チオフェン	過塩素酸テトラエチルアンモニウム	5 mA/cm ² 10分	1.6×10	1.2×10
チオフェン	Zr, B, 8-テトラシアノキノジメタン	1 mA/cm ² 30分	5.2×10^{-2}	3.6×10^{-2}
チオフェン	硫酸	1 mA/cm ² 30分	8.8×10^{-2}	1.5×10^{-1}
フェノール	ホウ弗化テトラ-n-ブチルアンモニウム	5 mA/cm ² 10分	7.1×10^{-8}	4.6×10^{-8}
ジフェニルエーテル	過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウム	5 mA/cm ² 10分	3.4×10^{-5}	4.8×10^{-6}

ピロール	ホウ弗化テトラエチルアンモニウム	5 mA/cm ² 10分	3.8×10	2.7×10
セレンフェン	過塩素酸テトラエチルアンモニウム	5 mA/cm ² 10分	1.6×10^2	2.2×10^2
テラフエン	過塩素酸テトラエチルアンモニウム	5 mA/cm ² 10分	4.1×10	4.2×10
2-フェニル チオフェン	ホウ弗化テトラエチルアンモニウム	5 mA/cm ² 10分	4.3×10^{-5}	3.9×10^{-5}
2-(2-フェニル) チオフェン	硫酸アンモニウム	1 mA/cm ² 30分	2.9×10^{-3}	2.7×10^{-4}
2-(2-ピリリル) ピロール	過塩素酸マグネシウム	1 mA/cm ² 30分	1.9×10	2.6×10

また、金属酸化物半導体の焼結板や金属酸化物半導体粉末を押し固めたものを陽極に用いた場合も上記実施例と同様にフィルム状の重合体組成物を得ることができた。

さらに、不純物の種類や量、電解酸化の条件などを適当に選んで種々の電解酸化物質から同様なフィルム状の重合体組成物を得た。これらの重合体組成物はいずれも $10^{-12}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 以上の導電率の値を示した。

本発明の方法で得たフィルム状形態のものをはじめとする重合体組成物は、たとえば電子デバイスなどの素材として広汎な用途に用いられる。

代理人の氏名 弁護士 中 尾 敏 男 ほか1名